

甲醇重整制氢微反应器的研究进展

周伟*, 李新颖, 钟雨晨, 褚旭阳, 连云崧

(厦门大学航空航天学院, 福建 厦门 361102)

摘要: 微反应器是利用精密加工技术制造出的通道特征尺寸在 $1\sim 1\,000\ \mu\text{m}$ 之间的微型反应器。由于拥有微小的通道尺寸和极大的比表面积, 微反应器具有优异的传热传质能力和很好的防爆安全性, 可以实现物料的瞬间均匀混合、高效的热能传导以及反应参数的精确控制, 近年来在甲醇重整制氢反应等领域中应用前景广阔。本文首先介绍甲醇重整制氢微反应器的系统组成和运行原理, 接着重点围绕甲醇重整制氢微反应器的结构设计、加工技术、供热模式等进行分析, 同时对其现有的和潜在的应用场景等方面进行介绍, 最后对其未来的发展趋势进行预测与展望。

关键词: 微反应器; 微通道; 甲醇重整; 制氢

中图分类号: TH 162; TK 91

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2021)03-0598-16

清洁高效、绿色环保是目前能源发展的主流趋势, 传统的化石能源必将被以氢能为代表的新能源所取代^[1-2]。作为未来最具发展活力和应用潜力的物质能源, 氢能近年来逐渐成为世界各国能源战略竞争的必争高地^[3-4]。如何高效、安全、稳定地从 H_2O 、碳氢化合物^[5-7]、醇类/酸类有机物等^[8-14] 含氢物质中获取氢气, 一直是众多科研人员关注的焦点问题。

甲醇水蒸气重整制氢作为分布式制氢的主要实现方式, 具有温和的反应温度 ($200\sim 300\ ^\circ\text{C}$)、较少的杂质产物 (除 H_2 外, 仅含 CO_2 和少量 CO 、 CH_4 等) 和较高的产氢率等诸多优点, 是将氢能由实验研究转向产业化应用最具可行性的途径之一。此外, 甲醇在常温常压下以液态形式存在, 为其存储和运输提供了极大的便利^[15-16]。多样性的获取途径 (天然气制甲醇、煤/焦炭制甲醇、油制甲醇等) 也使得甲醇成为制取氢气最优质的原料之一^[17-23]。

微反应器是利用精密加工技术制造出的通道特征尺寸在 $1\sim 1\,000\ \mu\text{m}$ 之间的微型反应器。与传统反应器相比具有以下优势: 微小的通道尺寸使得反应器在较小的体积内拥有数十甚至数百条通道, 显著提高了比表面积, 并且削减了流体边界层的厚度, 强化了反应的传质传热过程; 狭窄的流道空间能够最大化地限制某些剧烈反应引发的链式效应 (爆炸等), 保证反

应安全进行; 相对独立的反应区域让微通道反应器的放大通过简单的增加通道数量或平行堆叠即可实现, 突破放大效应对相关反应工业化推广的束缚; 等等^[24-28]。由于微反应器优良的性能、紧凑的结构和较高的工业化可行性, 使其在中小型化工反应, 特别是甲醇重整制氢这类对安全性有较高要求的反应中具有非常广阔的应用前景。本文将从甲醇重整制氢微反应器的系统组成、运行原理、设计制造出发, 系统综述近年来国内外甲醇重整制氢微反应器的研究现状, 并对未来的发展趋势进行预测与展望。

1 甲醇重整制氢的微反应器系统组成和反应原理

1.1 甲醇重整制氢微反应器的系统组成

甲醇重整制氢微反应系统通常如图 1 所示, 由供料单元、汽化蒸发单元、重整反应单元以及富氢气体后处理单元等多个模块组成。

其中, 供料单元是甲醇重整制氢反应系统的前端单元, 为整个反应系统供应所需的原料, 主要包括气源、储液罐和输液泵。气源一般为还原性气体或惰性气体, 用于激活初次使用的催化剂。储液罐存储甲

收稿日期: 2020-10-19 录用日期: 2021-03-13

基金项目: 国家自然科学基金优秀青年科学基金 (51922092); 厦门大学校长基金 (20720200068)

* 通信作者: weizhou@xmu.edu.cn

引文格式: 周伟, 李新颖, 钟雨晨, 等. 甲醇重整制氢微反应器的研究进展[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2021, 60(3): 598-613.

Citation: ZHOU W, LI X Y, ZHONG Y C, et al. Research progress of methanol steam reforming microreactors for hydrogen production[J]. J Xiamen Univ Nat Sci, 2021, 60(3): 598-613. (in Chinese)



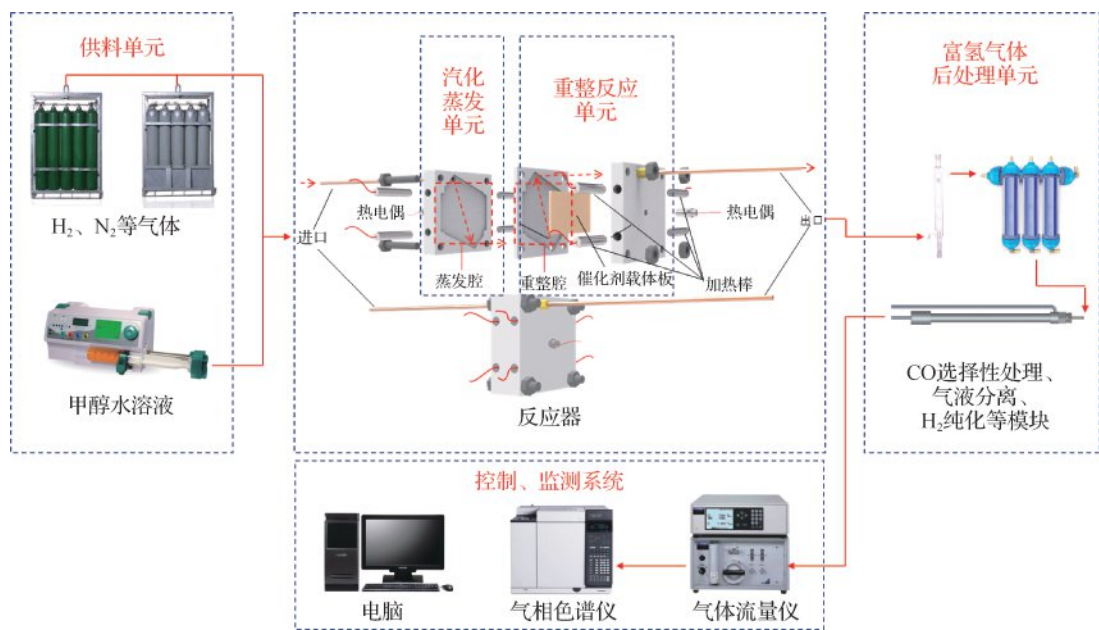


图 1 典型甲醇重整制氢反应系统结构示意图

Fig. 1 Structure schematic of a typical methanol steam reforming hydrogen production reaction system

醇水溶液,根据反应需求的不同,甲醇和水的摩尔比一般在 1 : 1~1 : 3. 输液泵按照指定的输送速率为反应器精确泵送反应所需的甲醇水溶液. 汽化蒸发单元是微反应系统的先行单元,其将液态原料加热至气态,并进行充分的预加热,使进入反应区域的气体达到或接近反应所需温度,保证反应充分、高效的进行.

重整反应单元是微反应系统的核心,甲醇和水的混合溶液通过汽化蒸发单元形成的高温蒸汽在此单元进行重整反应产生富氢气体,该单元通常由具有微通道结构的催化剂载体、催化层和供热模块三部分组成. 其中,具有微通道结构的催化剂载体为催化剂提供负载区域及支撑,为重整反应提供丰富的反应界面,可增强反应区域与外界的热量交换,提高物质的传输性能,被喻为重整反应的“骨骼”. 催化层则是整个重整反应单元的核心,起到降低反应活化能、优化反应路径、提高 H₂ 选择性、降低 CO 含量等重要作用,可称为重整反应的“灵魂”. 目前常用的、应用最为广泛的甲醇水蒸气重整催化剂一般分为两类:Cu 系和 Pd 系. 前者催化活性好、选择性好,但稳定性和抗中毒能力弱,高温下易失活;后者具有较高的热稳定性和抗中毒能力,但由于 Pd 是贵金属,使得 Pd 系催化剂的成本一直较为高昂.

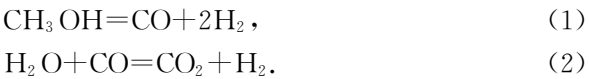
甲醇重整反应是吸热反应,因此相应的供热模块是必不可少的. 常用的供热方式一般分为两种:1) 通过燃烧部分甲醇并将系统中的余热进行回收再利用,

无需外界提供能量的自维持供热;2) 通过电能、太阳能、地热等外界输入热量的方式保持反应温度的外供热. 热量的即时供给和供热的均匀性对重整反应的进行同样至关重要.

重整反应产生的气体一般为: H₂ (体积分数 70%~74%)、CO₂ (体积分数 20%~25%),并含少量 CO 和 H₂O,不能直接使用. 通常需要后处理模块(CO 选择性处理、气液分离、氢气纯化等)对其做相应的后处理,最终获得纯度高达 99. 99%甚至 99. 999%的高纯、超纯 H₂ 才能满足氢燃料电池等氢需应用场景的使用需求.

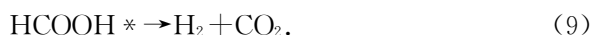
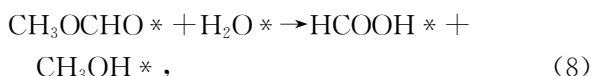
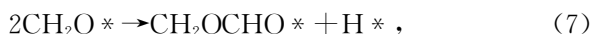
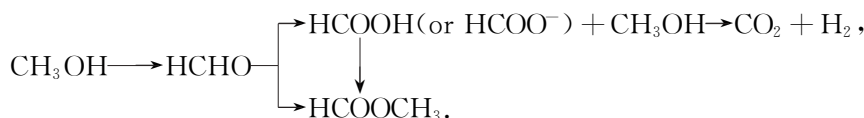
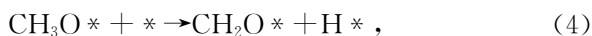
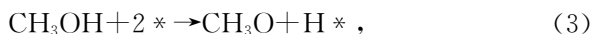
1. 2 甲醇重整制氢的反应原理

20 世纪 70 年代,Pour 等^[29]在 Cu-Zn-Cr-Al 催化剂上研究甲醇重整制氢反应时,发现制得的气体中总有一定的 CO. 该催化剂既适用于甲醇裂解反应又适用于水汽变换反应,因而 Pour 作出该反应可能经历裂解和变换两步骤的推测,并提出推测的反应机制一:



该反应机制最初被一些研究学者认可采纳,但随后很多研究实验现象无法用该机制解释. Kobayashi 等^[30]的研究发现,该反应存在 HCOOCH₃,并且在低温反应时含量很大. Agaras 等^[31]和 Takahashi 等^[32]在反应过程中向反应系统注入一定量的 CO,结果发现

CO 并没有与水蒸气发生反应,且制得的富氢气体中 H_2 和 CO_2 的含量也没有发生基于机制一的改变,由此推翻了机制一,提出 $HCHO$ 、 $HCOOCH_3$ 为甲醇重整制氢反应的中间产物;Jiang 等^[33]将该过程总结为机制二:



上述各式中的 $*$ 指对 CH_3OH 和 H_2O 吸附能量一致的吸附位。

同时大量的实验^[34]表明,在 Pd/ZnO 催化剂上主要发生的反应为:

2 甲醇重整制氢微反应器的设计

2.1 甲醇重整制氢微反应器的结构形式

甲醇重整制氢微反应器的整体外观有多种形式,但总体可分为圆柱式和板式两种。

2.1.1 圆柱式微反应器

圆柱式微反应器承袭自传统的柱式反应炉,并进行了小型化、微型化处理,同时引入微通道的概念,具有结构简单、加工方便、装配简易等特点。但圆柱式的结构设计也存在温度分布不均、高压降、难以集成放大等缺陷^[35],从而影响了反应器的性能及实际应用的可能性。因此,有关学者对圆柱式微反应器的研究也主要集中在减小温度场分布梯度、降低流阻与压降和相关的集成放大上。如:Gribovskiy 等^[36]设计了一种尺寸近似于别针大小的圆柱式微反应器,可实现在约 3.332 5 Pa 低压降和 0.8 $^{\circ}C/cm$ 低温度梯度下的 H_2 制取。Horny 等^[12]利用黄铜的高导热性制造了一种集束式的微反应器,实现热量的高效传输,内部温度差仅 3 $^{\circ}C$ 左右,具有短时启动和快速响应的能力。

本课题组利用 Cu、Al 切削纤维高热导率、大比表面积的特点,采用低温固相烧结的方式制造了直径 40 mm、厚度 2 mm 的高孔隙率、三维贯通饼状多孔纤维催化剂载体(如图 2 所示),并通过三片层叠的堆叠形式进行填装,成功实现大流量反应物的快速处理,生产的 H_2 流量最高可达 0.6 mol/h^[37]。虽然众多学者通过各种巧妙的结构设计来改善圆柱式微反应器在温度场分布等方面的不足,但其依然存在供热困难、难以嵌入自热模块以及一旦需要提高产气流量时不可避免的尺寸放大等技术性难题。

2.1.2 板式微反应器

与圆柱式微反应器相比,板式微反应器的设计理

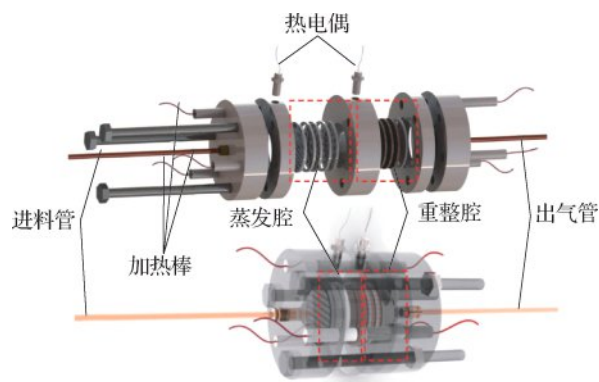
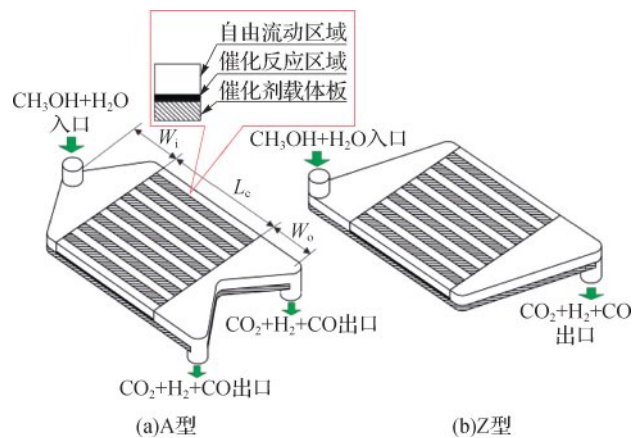


图 2 圆柱式甲醇重整制氢微反应器的结构示意图^[37]

Fig. 2 Structure schematic diagram of cylindrical methanol steam reforming microreactor for hydrogen production^[37]

念在实际应用过程中显得更具优势:1) 层叠式的装配方式使得反应器的每一层都相对独立,便于调整 and 选择每一层的结构样式和反应形式,更容易嵌入自热模块实现反应的自维持运行;2) 层叠式的结构设计也使得自热与重整反应区域之间具有更高的热交换面积,保证其内部温度分布的均匀性;3) 更容易实现系统集成和反应规模的调整,只需在原有基础上进行反应腔板个数的增加或减少就能实现反应规模的控制,单个腔板在在平面上的尺寸增减也不易影响反应器整体的温度分布,非常适合用于分布式的氢源供给,在中小规模制氢领域具有广阔的应用前景。目前,板式微反应器的流道设计、载体形式和集成应用等是学者们的重点研究对象。如:Mei 等^[38]研究了不同进出口模式对板式微反应器制氢性能的影响,发现相比于一进一出的 Z 型进出口设计,一进两出的 A 型反应器具有更高的甲醇转化效率和更低的压降水平(图 3)。本课题组也基于板式微反应器在其微通道设计制造、流场分布与优化、微反应器的自热重整耦合以及尺寸和数增放大方面做了大量、全面的研究工作,在下文中将对相关工作一一展开介绍。



W_i 为入口端长度, W_o 为出口端长度, L_c 为催化反应区长度。

图 3 板式微反应器^[38]
Fig. 3 Plate microreactor^[38]

2.2 甲醇重整制氢反应载体的微通道类型

具有微通道结构的催化剂载体是制氢微反应器的核心主体,合理的微通道结构可以提高反应器的传热传质效率,优化流场的流动形式,改善温度场的梯度分布,有利于推动重整反应的进行^[39-43]. 催化剂载体的微通道类型按照其空间形态可以分为二维和三维两类。

2.2.1 二维结构微通道

二维结构微通道是在催化剂载体的表面加工出各种不同截面形状的平面图形化的微槽,主要有:直线式、曲线式、微阵列式、仿生式等。

1) 直线式

直线式的二维结构微通道最为简单,其截面形状通常为矩形、圆形或齿形,是研究得最早的微通道类型. 由于其形状较为规则,排列形式大都具有周期性,所以加工简单方便,通过传统的微铣削或近年兴起的微纳加工(MEMS)等工艺均可实现. 直线式微通道反应器的研究主要集中在微通道的尺寸效应对传质传热和流体分布的影响. 如:Kundu 等^[44]通过探究微通道的尺寸和分布对反应器制氢性能的影响,设计了一套直线式甲醇重整微反应器;Kim 等^[45]设计制造了一种基于 MEMS 的平行式甲醇重整制氢微反应器,该反应器的体积为 1.8 cm³,制得 H₂ 的纯度可达 73%;Ryi 等^[46]设计了一种平行式微通道催化燃烧反应模块(图 4),为甲醇重整制氢反应器供热,该燃烧反应模块能使反应器均匀加热至 800 °C。

2) 曲线式

与直线式微通道相比,曲线微通道的设计形式可

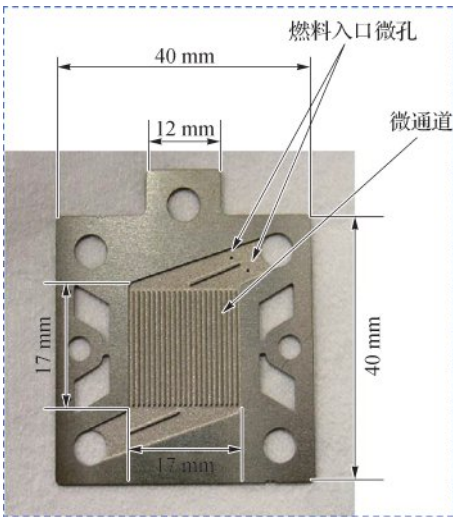


图 4 平行式微通道结构图^[46]
Fig. 4 Structure diagram of the parallel microchannel^[46]

以在相同的平面面积下增加微通道的实际长度,进而延长反应物在微通道内的停留时间,实现反应物的充分转换,提升反应器性能. 例如,Taghizadeh 等^[47-48]最近研制出一种用于甲醇蒸汽重整和甘油蒸汽改性反应制氢的螺旋型微反应器,可以显著延长反应时间;Henning 等^[49]以波浪型微通道代替直线型微通道,显著改善了反应器对液体的蒸发效果。

3) 微阵列式

甲醇重整制氢微反应器的性能与催化剂载体的催化剂负载量密切相关,无论是直线式还是曲线式的微通道结构负载面都只有底面和两个侧面,使其反应性能受到制约. 微阵列式微通道是指在载体表面制造各种有序排列的几何微结构. 阵列微结构的存在使得这种形式的催化剂载体具有更高的比表面积,同时,微结构的扰流作用也提高了反应器的传质传热性能. 其几何结构和分布排列形式对反应器的性能有着极大的影响,是科研人员的主要研究方向. 例如,钱森等^[50]设计了一种微凸台阵列的甲醇重整制氢微反应器,将反应载体表面加工为微凸台阵列结构用于负载 Cu 基催化剂,实现了高效率低成本. Mei 等^[51-53]通过热压成型的方式利用 Cu、Al 和不锈钢制造微柱阵列,基于实验和仿真结构,建立了微柱阵列微反应器的流体流动和传热模型. 本课题组设计了一种具有山脊结构的板型微通道载体板(图 5),实验结果表明:山脊结构微通道没有明显的压降,并强化了质热传递;在气体流速为 48 757 mL/(g·h)时,梯形脊结构微通道实现了最佳的 H₂ 生产效率,甲醇的转化率为 60.8%,比普通的矩形微通道结构提高了 25.2%^[54]。

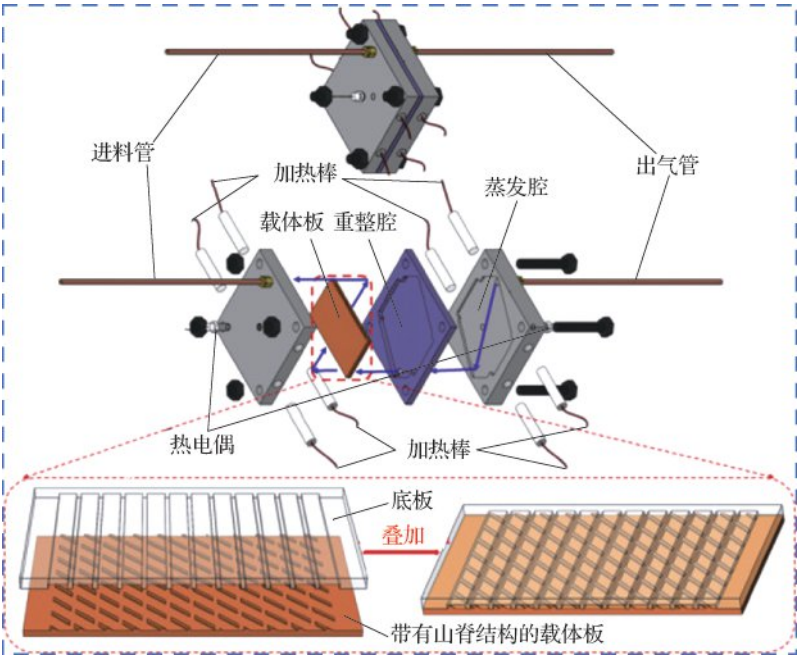


图 5 微柱阵列式微通道结构图^[54]

Fig. 5 Structure diagram of the micro-pin-fin array microchannel^[54]

4) 仿生微通道

自然界中有很多生物结构中含有特殊的微通道结构,对于生物内的传热、传质有促进作用. 受此启发,利用微加工将这些微通道结构运用到反应器当中即为仿生微通道. 例如: Dong 等^[55]通过对蜂窝结构的研究学习,提出了一种新型的仿生共生分型微通道结构,有效提高了流体的质热传递效率. Chen 等^[56-57]在自然界中的树形分型结构的启发下,将该结构引入到甲醇重整制氢微反应器当中,提高了比表面积,降低了分支中流体的流动速度,延长了反应时间,有效提高了反应器的性能.

2.2.2 三维结构微通道

三维结构微通道是具有空间维度的立体式结构的微通道,不仅在催化剂载体表面形成平面沟槽,且与二维结构微通道在结构上有着本质区别,有着更强的传质传热性能、更高的催化剂负载面积和更长的反应停留时间^[58-60],是甲醇重整制氢催化剂载体未来研究的重点方向. 目前,对三维结构微通道催化剂载体的研究还处于早期阶段,主要包括一些多孔材料如: 金属泡沫材料^[61]、金属粉末烧结材料^[62]和金属纤维材料^[59],但现有的具有三维微通道结构的多孔材料大都存在微通道分布随机性较大、几何结构难以定向设计、系统压降较大等问题. 近年来,随着 3D 打印等技术的发展,一些 3D 打印的可控三维微通道金属载体也逐渐被开发出来,赋予了三维微通道新的内涵和生

命力.

金属泡沫材料一般采用熔体凝固法或金属沉积法制造而成,孔隙率可达 90%~98%,常用的金属泡沫材料包括: 泡沫镍、泡沫铜、泡沫铝、泡沫铁或泡沫合金. 一般通过对金属泡沫材料的再加工优化其三维流场分布. 本课题组探究了可避免泡沫金属孔隙结构损坏的激光加工方式,提出了一种将泡沫金属高效切割成常规形状的激光切割工艺,并用于加工圆柱型甲醇重整制氢微反应器的带孔阵列催化剂载体板(图 6),得到有序阵列孔泡沫铜载体板,加强了反应器在径向上的传质传热,从而提高了反应性能;同时,结合有限元方法,设计出有助于反应物均匀分布的微通道结构,运用该激光切割工艺将该微通道结构加工到铜泡沫金属载体板上,进一步提高了反应器的性能^[63-66].

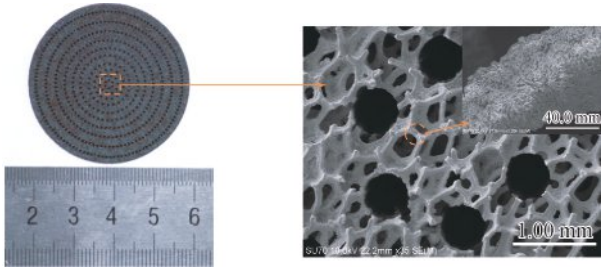


图 6 带有孔阵列的负载催化剂泡沫铜的外观和扫描电镜(SEM)图像^[65]

Fig. 6 Appearance and SEM images of the loaded-catalyst copper foam with hole arrays^[65]

金属粉末烧结材料是以金属粉末为原材料,利用粉末颗粒之间的间隙,通过烧结在内部形成微通道结构,孔隙率较低(只有 50%~90%),且容易产生闭孔,不利于贯通式微通道的形成,在实际应用中并不广泛.有关学者利用其多孔的特性,尝试将其用于微通道的表面修饰,取得了一定的效果,如冯艳冰等^[67]采用分层粉末半固态烧结溶解工艺实现了表面多孔微通道催化剂载体的制造,通过催化剂负载实验表明,该催化剂载体催化层存在孔隙率较高的大量微孔,有利于反应气体扩散到催化层内部,从而提高了催化剂的使用效率和反应活性.

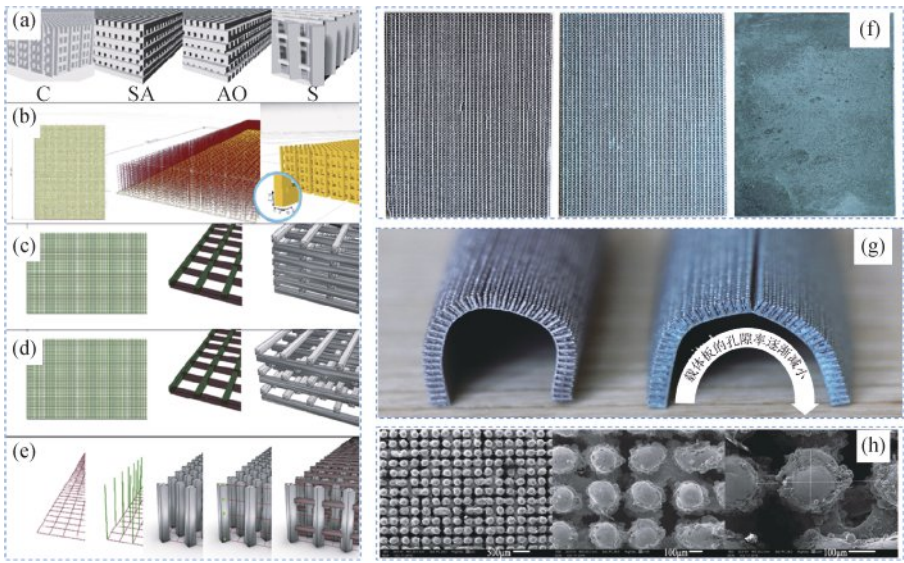
金属纤维材料是一种新型的多孔金属材料,具有微结构极其丰富的粗糙表面,极大地提高了催化剂的负载量和负载强度,尤其适用于甲醇重整制氢微反应器中.本课题组对多孔金属纤维材料作为催化剂载体在甲醇重整制氢微反应器中的应用做了大量详尽的研究工作.如利用固相烧结技术,加工出一种具有三维网络结构的新型多孔金属纤维烧结板,探究了该工艺制得的载体板的拉伸强度、刚度、导电性等性能^[62,68-69];并将这种多孔金属纤维烧结板作为催化剂载体,应用到甲醇重整制氢微反应器中,探究了孔隙率、制造参数和梯度孔隙率等因素对反应器性能的影响^[37,59-60,70].

在 3D 打印金属催化剂载体方面有关学者也做了一些前期尝试,本课题组提出了一种基于参数化建模和选择性激光烧结工艺的催化剂载体板制造方法(图 7),通过参数化建模建立了连续曲线结构(C,图 7(b))、简单阵列结构(SA,图 7(c))、阵列偏移结构

(AO,图 7(d))和交错结构(S,图 7(e)),利用选择性激光烧结技术实现了不同结构的载体板制造,探究了不同结构载体板对于甲醇重整制氢微反应器性能的影响;实验结果表明,交错结构式载体板具有较高的产氢效率,同时交错式载体板能够实现自身的弯曲,有利于催化剂粉末的脱落和负载^[71].该实验工作为进一步优化催化剂载体板结构、载体板的低成本制造提供了参考.

2.3 甲醇重整制氢微反应器的供热设计

甲醇重整制氢反应是一个吸热反应,反应过程中需要热量的供应.其供热的能量形式是多种多样的,包括太阳能、电能、化学能以及地热能等.如:2015 年,杜克大学的 Real 团队^[72]开发了一种新型太阳能集热制氢微反应器,采用超导 TiNOX Energy Cu 吸收涂层用来吸收太阳能,从而为甲醇重整反应提供所需要的热量(温度可达 260 ℃).电能和化学能是目前甲醇重整制氢反应的主要供热模式^[59,62],然而电加热模式的高功耗限制了甲醇重整制氢微反应器在燃料电池供氢上的应用.为了减少功耗,一些学者研究了将甲醇催化燃烧反应和丁烷燃烧反应等作为甲醇重整制氢的热源应用于微反应器中,以减少能耗,实现甲醇重整制氢微反应器的实际应用^[73-76].美国 Battelle 公司研制出了一种套筒式的自热甲醇重整制氢微反应器,其总质量不足 1 g,可在无任何外界加热措施的情况下自热运行^[77].Park 等^[78]研发了一套为质子交换膜燃料电池供氢的甲醇重整制氢微反应器.该微反应



(a~e)数字化建模;(f)烧结不同结构载体板;(g)能够弯曲的交错结构载体板;(h)连续曲线结构载体板的 SEM 图.

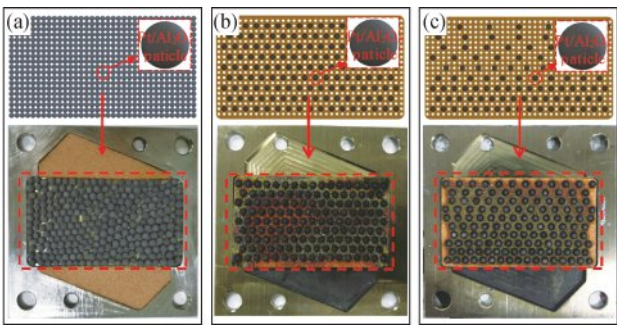
图 7 选择性激光烧结技术制造催化剂载体板^[71]
Fig. 7 The catalyst supports fabricated through the selective laser melting method^[71]

器的甲醇重整催化剂涂敷总量为 1~2 mg, 甲醇进料速率为 1 cm³/h 时, 产氢速率大于 0.91 mL/min, 甲醇转化率在 90% 以上, 可满足 0.1 W 燃料电池的供氢需求. Sohn 等^[79]在 150 W 质子交换膜燃料电池系统中, 开发了一种由三个不同微结构模块组成的板式集成甲醇重整制氢微反应器, 该系统无需任何外部热供应即可运行, 实验表明, 该微反应器在运行 20 h 后仍能实现 80% 的甲醇转化率.

本课题组开发了一种自热型甲醇重整制氢微反应器, 并根据催化剂填充方式的不同设计了不同结构的催化燃烧反应载体板, 如图 8 所示^[80]. 通过实验发现, C 型结构在 1.3 mL/min 甲醇水溶液输液率下反应腔室最大温差为 22.8 °C, 与 A 型相比降低了 24.4 °C; 在 10 mL/h 甲醇水溶液输液率和 340 °C 自热温度下, 具有 C 型多孔反应载体板结构的自热甲醇重整制氢微反应器的甲醇转化率和产出 H₂ 流量相对于 A 型提高了 15.2%, 同时, CO 体积分数下降 4.1%, 为甲醇自热重整耦合制氢微反应器的结构设计提供了新思路.

2.4 甲醇重整制氢微反应器的集成放大

反应器的集成放大, 是其由实验室走向工业化生产的关键一步, 对于其应用范围的扩大至关重要. 通常来说, 工业化上的扩大主要分为规模和数量上的放大. 但对于尺度达到纳米范围的微反应器来说, 宏观尺度上的放大模式不再简单适用, 而应该从微观尺度上的流体流动、传质和传热这三大物流过程进行合理的规划设计, 才能实现预期的放大需求. 例如, 浙江大学的 Wang 等^[81]针对甲醇重整制氢反应器的产氢效率及其与氢燃料电池的集成问题, 提出了一种新性高



(a) A 型; (b) B 型; (c) C 型.

图 8 具有不同结构设计的多孔反应载体板的结构图^[80]

Fig. 8 Structural diagrams of porous reaction supports with different structural designs^[80]

效的甲醇重整制氢系统, 其中反应器由 5 个催化燃烧反应腔、5 个甲醇重整反应腔、2 个甲烷化反应腔和 2 个甲醇蒸发腔组成, 具有高度紧凑、集成放大的特点, 甲醇转化率可达 93.0%, 系统能效可达 76.2%.

本课题组提出了一种大功率甲醇自热重整制氢微反应器的设计, 如图 9 所示, 从尺寸放大和微反应器的装配方式(串并联)两方面对甲醇重整制氢反应模块进行反应器放大处理, 并通过对甲醇催化燃烧模块进行换热性能的测试, 实现反应器的温度控制质和热分布优化. 该反应器燃烧腔室具有供热均匀、微反应器制氢产率明显放大、微反应器可移动和能耗低的特点^[82].

3 甲醇重整制氢微反应器的加工制造方法

对于不同基底材料的二维微通道加工可采用精

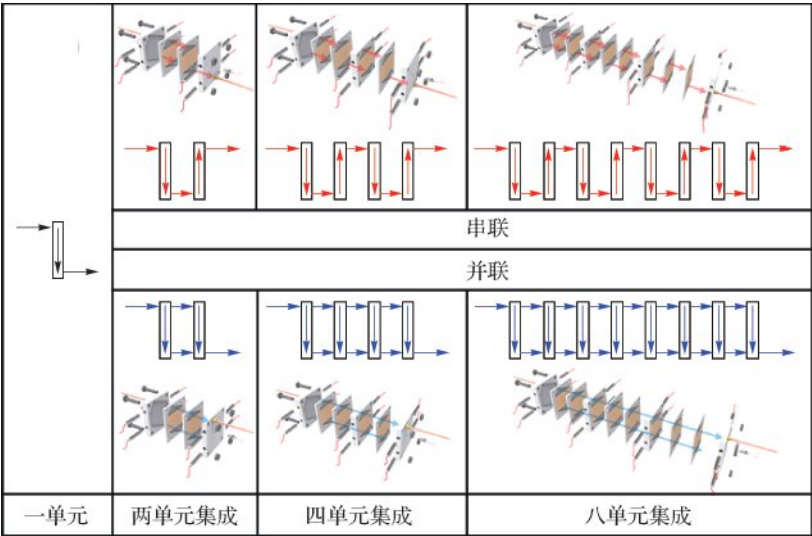


图 9 微反应器的装配设计^[82]

Fig. 9 Assembly design of microreactors^[82]

密机械加工技术、特种加工技术和 MEMS 技术,而三维网络化的微通道通常通过熔体凝固技术、金属沉积技术、金属纤维烧结技术和 3D 打印技术加工制得. 同时,为了提高微通道的性能,使用不同加工方式复合的加工手段也越来越频繁.

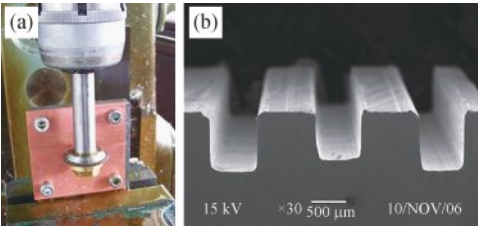
3.1 精密机械加工技术

随着科技的发展,机床的精度得到了提高,也推动了精密机械加工技术的发展,使得微铣、微磨、微钻等多样化的微切削技术能够应用于微结构、微通道等加工中. 对于微通道的微切削加工,目标结构和形状均取决于刀具的形状参数和加工参数. 德国的卡尔斯鲁厄研究中心利用微切削加工^[83-84]可实现横截面为矩形、三角形、半圆形等不同形状的微通道加工. 但是微切削对于刀具的磨损较高,导致整体的加工成本过高;同时加工的时间较长,效率低,这使得微切削技术不适于微通道的大批量加工.

华南理工大学的 Pan 等^[83]提出了一种新型的多刀具铣削工艺(图 10),用于加工多个平行微通道,并探究了这种新型制造工艺运用到甲醇重整制氢微反应器中的微通道加工的可行性. 实验结果表明,多刀具铣削工艺的加工效率比其他替代方式高很多,非常适合商业应用.

3.2 特种加工技术

特种加工技术又称为“非传统加工技术”或“现代



(a)加工实验现场;(b)所加工微通道的 SEM 图.

图 10 用于加工多平行微通道的多刀具铣削工艺^[83]

Fig. 10 A multi-cutter milling process for multiple parallel microchannels^[83]

加工技术”,通常指利用电能、热能、光能、电化学能、化学能、声能等能量以实现目标材料的去除和增加的加工方法. 目前,微放电加工(EDM)和激光微铣技术已被开发应用于微通道的加工制造中. EDM 可用于加工导电金属材料,但加工效率低且加工成本较高. 激光微铣技术可加工的材料范围广泛,具有加工精度高、表面粗糙度好等优点,但所需设备昂贵,加工成本较高.

本课题组提出将高精密激光加工技术引入多孔金属催化剂载体加工中,通过数值分析得出反应过程中载体板上的气体浓度分布云图,并利用激光加工技术加工出与云图相对应的槽道(图 11),有效地优化了反应腔内的流场和温度场的分布,增强了传热传质性能,大幅提高了甲醇的转化效率^[66]. 此外,本课题组还提出了一种具有效率高、成本低、材料适应性广的低

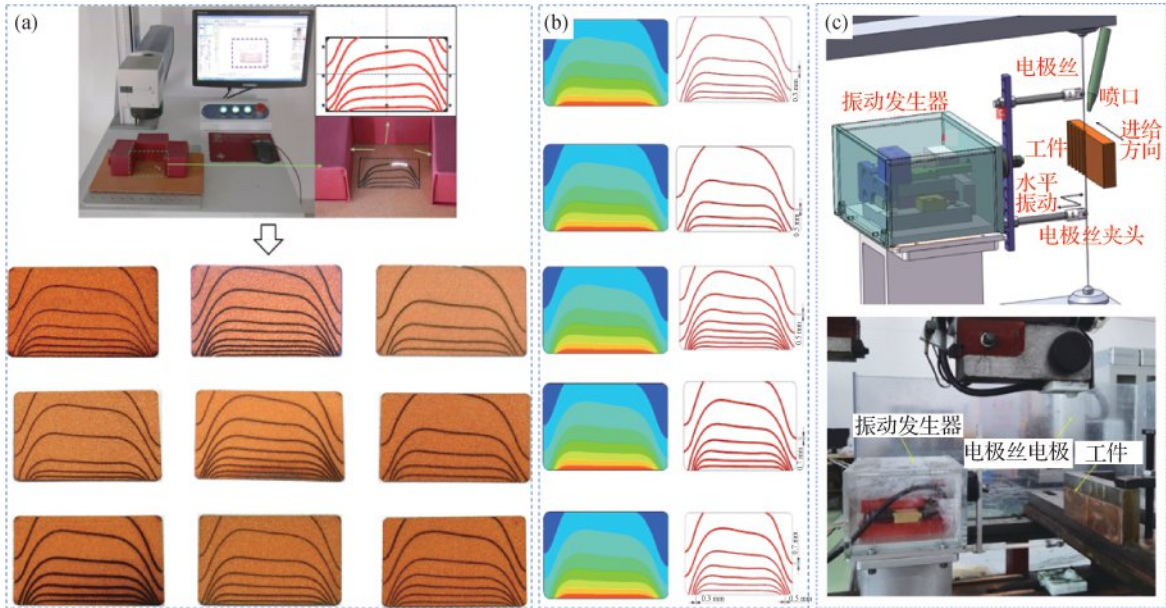


图 11 微通道设计及载体板表面实物图(a),根据仿真云图(左)设计泡沫铜表面的微通道结构(右)(b)^[66],低频振动辅助高速电火花加工示意图及实验装备(c)^[85]

Fig. 11 Schematic of microchannel design and carrier plate real surface (a), structural design of different surface microchannels (right) on copper foams according to the simulation cloud image (left) (b)^[66], schematic of low-frequency vibration applied to the wire tool and the diagram of experimental equipment (c)^[85]

频振动辅助高速电火花加工技术,用于甲醇重整微反应器催化剂载体板的加工制造中,并成功制造出微层表面疏水结构,可显著提高金属表面的疏水性能,从而有效降低反应过程中的压降^[85].

3.3 多孔金属材料加工技术

3.3.1 熔体凝固技术

熔体凝固技术是一种泡沫金属的制备工艺,主要利用不同方法将气体滞留在金属液中形成气泡,冷却后制得具有均匀孔隙度的泡沫金属(图 12)^[86].此方法工艺原理简单,成本较低,制得的泡沫金属孔隙率较高,但是由于工艺的不稳定性使得该方法对于所需孔结构的参数控制非常困难,无法满足特定微通道结构的加工需求.

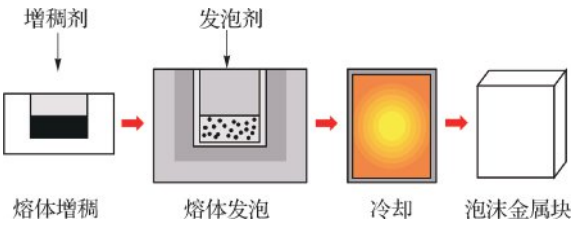


图 12 熔体凝固技术制备泡沫金属工艺流程示意图^[86]

Fig. 12 Schematic diagram of process for preparing foam metal by melt solidification technology^[86]

3.3.2 金属沉积技术

金属沉积技术是通过物理或者化学的手段,将所需处理的金属沉积在具有分解能力的有机物载体上,经热处理去除有机物后得到多孔金属材料,通常分为

电沉积法、气相沉积法和反应沉积法.金属沉积技术制得的多孔材料具有孔隙率高、孔结构分布均匀、贯通等优点,但其加工工艺过程复杂、加工效率低,对设备的要求也比较高^[87].

3.3.3 纤维烧结技术

与泡沫金属类似,金属纤维多孔结构也具有三维网络空间结构,在微通道上的应用空间广阔.泡沫金属^[6,88-91]、金属纤维多孔材料^[92-93]、多孔陶瓷^[59,94]和蜂窝单体^[95]已被用作各种化学反应系统的催化剂载体.烧结是一种将粉末状材料转变为致密体的工艺过程,是金属纤维多孔材料的主要制造方法,其工艺已比较成熟且生产成本低,易于批量化生产.

本课题组开发了一种生产三维金属纤维多孔结构泡沫金属的固相烧结技术^[59-60],用于甲醇重整制氢催化剂载体板的制造中,并探究了烧结参数及孔隙率等因素对于反应器制氢性能的影响;同时,采用低温固相烧结法制造多孔 Cu-Al 纤维烧结毡(PCAFSE),层压后作为催化剂载体板应用于圆柱形甲醇重整制氢微反应器中^[37],如图 13 所示.实验研究表明,与光滑的多孔泡沫金属载体板相比,PCAFSE 有着更高的甲醇转化率和 H₂ 流量.甲醇转化率和 H₂ 流量随着 PCAFSE 中的 Cu 纤维含量减小、Al 纤维含量增加而增大;当使用孔隙率为 80%、1.12 g Cu 纤维和 1.02 g Al 纤维制成的三层 PCAFSE 作为载体板时,该反应器达到最佳性能.

3.4 MEMS 技术

MEMS 技术侧重于超精密机械加工,应用于微电

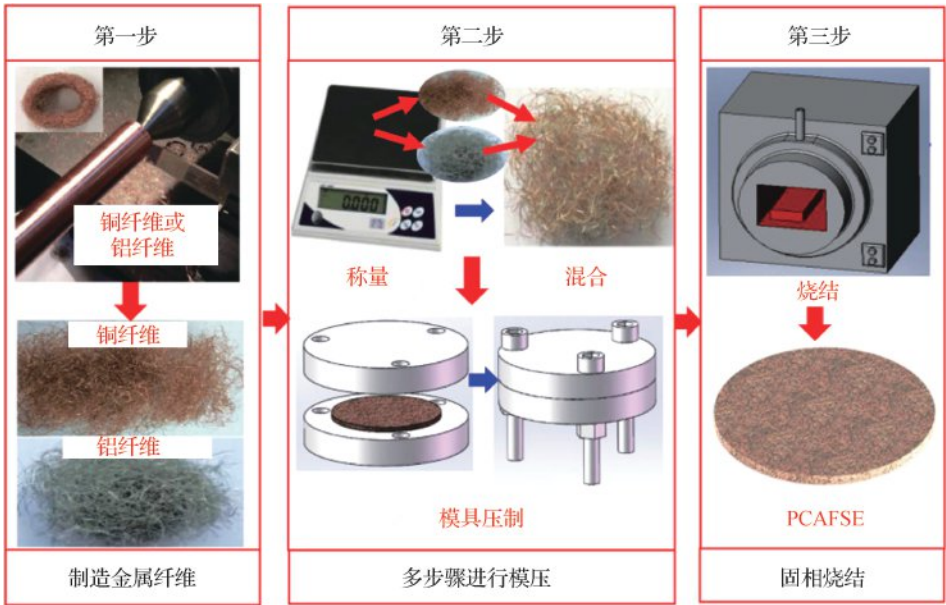


图 13 多孔 Cu-Al 纤维烧结毡制造工艺流程示意图^[37]

Fig. 13 Manufacturing process flow diagram of porous Cu-Al fiber sintered felt^[37]

子、医学、工业、汽车和航天等领域,常采用光刻、腐蚀、光刻(LIGA)、硅微加工、机械精密加工等加工技术加工制造微机件和微结构. Kim 等^[96]利用喷砂法加

工出具有理想表面粗糙度的微通道,并采用光刻技术,实现了微通道中催化剂的选择性沉积,其加工工艺流程示意图如图 14 所示.

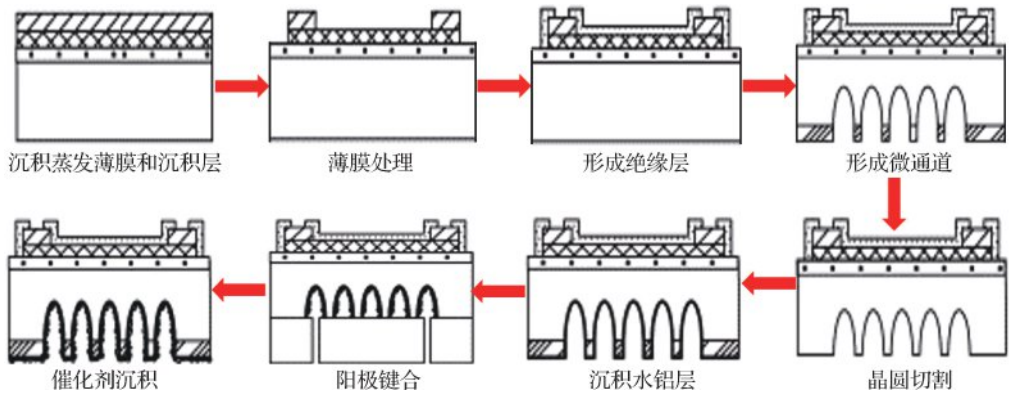


图 14 微通道加工工艺流程示意图^[96]
Fig. 14 Schematic diagram of micro-channel processing process^[96]

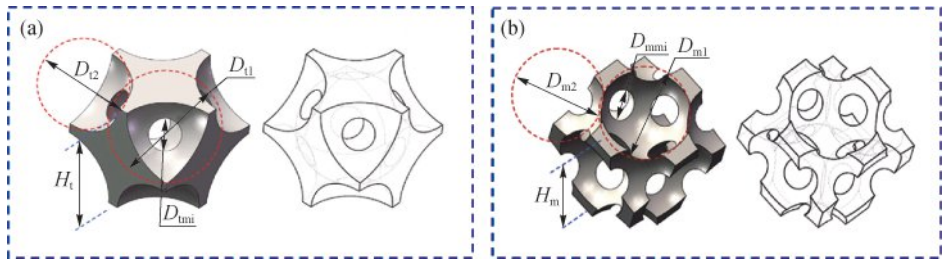
MEMS 可实现硅、玻璃、金属等不同基底材料的微通道加工,但是所用加工设备价格昂贵,这使其应用于微通道的大批量生产并不现实.

3.5 3D 打印技术

3D 打印技术以数字模型文件为基础,利用金属或塑料等可粘合材料,通过逐层打印的方式最终实现制造目标结构,是快速增材技术的一种. 与传统的泡

沫金属加工方法相比,3D 打印技术能按照预期设计控制多孔结构的制造,赋予多孔材料特定功能,是多孔材料载体板的一种新型制造方式.

本课题组应用 3D 打印技术,制造了以体心立方结构和以面心立方结构作为重复单元的催化剂载体板(图 15),并探究了该催化剂载体板在甲醇重整制氢微反应器中的性能^[97].



(a)体心立方结构重复单元; (b)面心立方结构重复单元.

图 15 3D 打印制造催化剂载体板^[97]

Fig. 15 Catalyst carrier plate manufactured by 3D printing^[97]

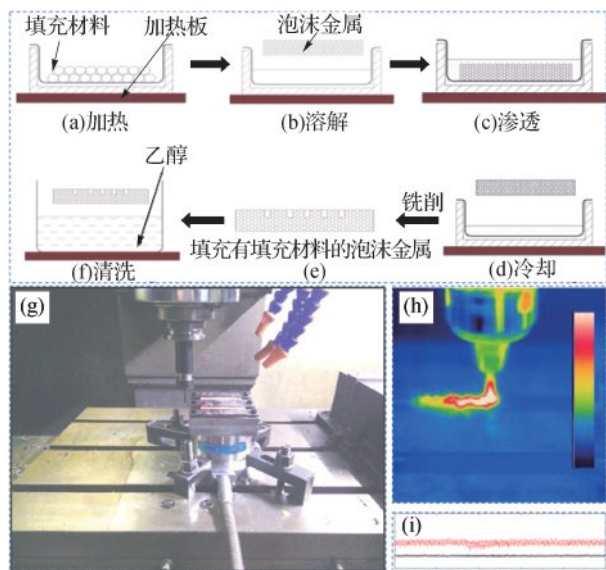
3.6 复合加工技术

在某些情况下,使用单一的加工技术往往具有一些局限性,且制得的产品性能也难以满足预期要求,采用复合加工技术能结合多种技术的特点,优势互补并实现产品性能的提升.

本课题组将激光微铣技术用于多孔 Cu 纤维烧结毛毡表面微通道的制造中,先采用低温固相烧结法制备多孔 Cu 纤维烧结毛毡,再在毛毡表面进行激光加工,实现了孔槽复合结构. 将该复合结构作为催化剂载体板应用于甲醇重整制氢微反应器中. 实验研究表

明:在负载催化剂质量为 0.5 g 时,使用带有矩形微通道的多孔 Cu 纤维烧结毛毡催化剂载体板的反应器具有最佳性能^[98].

本课题组还利用熔体凝固技术,采用 3 种不同的填充材料制造出泡沫金属,如图 16(a)~(f)所示;并采用一种保形铣削工艺,对制造出的泡沫金属表面进行微铣削,如图 16(g)~(i)所示,通过带有电荷放大器的测力计实时监测切割力,并用红外热像仪测量铣削温度,实现了在微铣削过程中保护 Cu 金属孔隙结构的目的^[63].



(a)~(f) 泡沫金属制造与清洗; (g) 加工平台;
(h) 红外热像仪监测铣削温度; (i) 测力计监测铣削力。

图 16 保形铣削工艺^[63]

Fig. 16 The shape-preserving milling process^[63]

4 甲醇重整制氢微反应器的应用

氢燃料电池具有启动速度快、工作温度低、排放低、噪音低、能量密度高、适应性强等特点,是将氢能转换为电能的最佳方式。氢源是氢燃料电池的关键,当前燃料电池对氢源的高度要求对制氢技术提出了很大的挑战。现有常用的制氢反应器已无法满足燃料电池对高性能、可移动式、高集成的制氢需求。甲醇重整制氢微反应器因具有传热传质效率高、结构紧凑、体积小、可集成化程度高等优点,且随着现代精密加工技术的不断发展,微反应器的加工制造得到不断的完善,甲醇重整制氢微反应器在燃料电池领域的运用也得到了推广。

4.1 车载燃料电池

随着环境问题和能源问题的日益突出,新能源汽车成为了世界各大汽车厂商及研发机构的研究热点。其中,燃料电池汽车以其能量密度高、环境污染小、续航里程长和能量补充快捷的特点,被普遍认为具有广阔的发展前景。但是现场制氢设备和燃料电池堆装置的体积较大,要实现车载制氢还需要微型化处理。甲醇重整制氢微反应器本身的优势,使其具备了集成高度化、体积小型化的能力,为车载制氢提供了可能。

法国 Nuceral Fuel Cells 公司^[99]经过 6 年研制成

功车载燃料电池(甲醇重整制氢装置)。该装置能够实现车载制氢,燃料输入能力为 200 kW/h,产氢效率为 77%,启动时间为 3 min 43 s,所制得的富氢气体中 CO 体积分数低于 0.01%。

英国 Wellman CJB 公司主持的“Mertcatox”项目,基于板式甲醇重整制氢微反应器成功开发出了车载甲醇重整制氢反应系统。在该板式反应器中,催化燃烧单元和重整反应单元依次堆叠,并通过金属板隔开。整个装置非常紧凑,提供了一种降低热阻的有效方法。

本课题组也积极将甲醇重整制氢技术带入氢燃料电池汽车领域,例如与中国企业 500 强厦门金龙公司积极开展产学研合作,为金龙客车提供在线氢源,计划应用于 12 m 氢燃料电池客车,该客车等速行驶里程达 800 km;还与厦门金龙公司燃料电池动力项目积极对接,联合设计制造 30 kW 燃料电池客车发动机用的微反应在线制氢系统,进展顺利,已取得初步成果。

4.2 现场制氢

在电子工业、冶金工业和轻工业中,往往需要纯氢、高纯氢作为还原气、携带气和保护气,如电子材料、半导体材料和器件、集成电路及电真空器件的生产。电子工业氢用量小,一般来说企业用量为每小时数十立方米。这些场合都需要 H₂ 的支持,而传统使用储氢罐的方式成本高、安全系数低。利用在线制氢为上述工业环境提供所需 H₂ 可有效地解决上述问题。甲醇重整制氢微反应器集成放大简单,能够轻易实现产氢量的放大;微反应器内反应更为充分,所制得富氢气体纯度更为优良,非常适合于现场制氢。

5 结论与展望

甲醇重整制氢微反应器作为一种安全、稳定、高效制氢装置,目前已经获得各国学者和政府部门的高度重视。国内外学者也已经对甲醇重整制氢微反应器的结构设计、微通道优化、能效管理、加工技术等方面开展一些卓有成效的研究工作,取得了一系列重要的研究进展,同时对其工业化集成设计及应用也开展了初步尝试。借助于微纳制造及精密检测技术、智能制造技术、大数据及人工智能等技术的飞速发展,甲醇重整制氢微反应器结构的创新设计、反应过程的模拟仿真再现、微纳尺度结构的加工制造等也获得了跨越式的发展,极大地提升甲醇重整制氢微反应器的技术研究水平。

不难看出,甲醇重整制氢微反应器的研究涉及机械、化学、能源、经济等多个学科,是属于典型的学科交叉的研究方向.要实现制氢微反应器在生产、生活中的实际应用,对于以下几个关键技术领域仍需进一步探索:

1) 反应载体制造新技术.具有高比表面积、强传热特性与长反应停留时间的三维结构反应载体必然是未来研究的重点方向,如何结合传统与先进加工技术,提出高效、低成本的反应载体制造新技术是甲醇重整制氢微反应器产业化应用推广的重中之重.

2) 高性能催化剂体系.针对目前 Cu 系和 Pd 系催化剂各有优劣,但皆无法满足商业化需求的问题,亟需开发出一种性价比高、寿命长的催化剂弥补两者的不足,扫清甲醇重整制氢催化剂商业化生产道路上的主要障碍;同时,现有主流的催化剂体系反应温度一般都在 250 °C 以上,在降低反应发生温度方面,相关催化剂体系的开发也需同步进行.

3) 反应系统集成放大、能效控制管理及与燃料电池系统集成等.氢能目前最具潜力和价值的应用是供氢燃料电池发电,因此,如何避免甲醇重整制氢微反应器在放大过程中尺寸效应的影响,提高反应系统的能量利用率,满足燃料电池系统的用氢需求等是制氢微反应器真正实现实际应用的关键所在.

另外,基于以上关键技术的理论研究工作还有待开展,尤其是在对反应的界面机制、物质能量的传递规律、全生命周期经济效率等领域还需揭示更深层次的原理和机制.同时,随着其应用环境的苛刻性和功能需求的多样化,开发出智能化、柔性化、多功能微反应器必然是将来的发展趋势,未来将在国防军工、航空航天、新能源汽车等领域发挥更大的作用.

参考文献:

- [1] 张欢欢,曲双石,钟财富.全球氢能产业:现状及未来[J].中国投资(中英文),2019(15):83-86.
- [2] 高慧,杨艳,赵旭,等.国内外氢能产业发展现状与思考[J].国际石油经济,2019,27(4):9-17.
- [3] 刘福建,周莎.我国氢能产业发展现状及趋势[J].科技创新与应用,2019(25):37-38,41.
- [4] 陈祖志,管坚,黄强华,等.氢能产业发展现状及其对特种设备行业的机遇和挑战[J].中国特种设备安全,2019,35(9):1-13.
- [5] TONKOVICH A Y, PERRY S, WANG Y, et al. Micro-channel process technology for compact methane steam reforming[J]. Chemical Engineering Science, 2004, 59(22): 4819-4824.
- [6] AARTUN I, SILBEROVA B, VENVIK H, et al. Hydrogen production from propane in Rh-impregnated metallic microchannel reactors and alumina foams[J]. Catalysis Today, 2005, 105(3/4): 469-478.
- [7] CAO C S, WANG Y, ROZMIAREK R T. Heterogeneous reactor model for steam reforming of methane in a microchannel reactor with microstructured catalysts[J]. Catalysis Today, 2005, 110(1/2): 92-97.
- [8] YONG M, HUBERT, RALF Z, et al. Steam reforming of methanol over Cu/CeO₂/γ-Al₂O₃ catalysts in a microchannel reactor[J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 277(1/2): 83-90.
- [9] REUSE P, RENKEN A, HAAS-SANTO K, et al. Hydrogen production for fuel cell application in an autothermal micro-channel reactor[J]. Chemical Engineering Journal, 2004, 101(1/2/3): 133-141.
- [10] CHEN G W, LI S L, YUAN Q. Pd-Zn/Cu-Zn-Al catalysts prepared for methanol oxidation reforming in microchannel reactors[J]. Catalysis Today, 2007, 120(1): 63-70.
- [11] PARK G G, YIM S D, YOON Y G, et al. Hydrogen production with integrated microchannel fuel processor using methanol for portable fuel cell systems [J]. Catalysis Today, 2005, 110(1): 108-113.
- [12] HORNY C A R, KIWI-MINSKER L. Compact string reactor for autothermal hydrogen production[J]. Catalysis Today, 2007, 120(1): 45-53.
- [13] DE WILD P J, VERHAAK M J F M. Catalytic production of hydrogen from methanol[J]. Catalysis Today, 2000, 60(1/2): 3-10.
- [14] DELUGA G A, SALGE J R, SCHMIDT L D, et al. Renewable hydrogen from ethanol by autothermal reforming[J]. Science, 2004(303): 993-997.
- [15] ERGUN S. Fluid flow through packed columns [J]. Chemical Engineering Progress, 1952, 48(2): 89-94.
- [16] GRIBOVSKII A G, MAKARSHIN L L, ANDREEV D V, et al. Efficiency of Zn/TiO₂ catalyst operation in a microchannel reactor in methanol steam reforming[J]. Kinetics and Catalysis, 2009, 50(1): 11-17.
- [17] MILLS P L, QUIRAM D J, RYLEY J F. Microreactor technology and process miniaturization for catalytic reactions: a perspective on recent developments and emerging technologies [J]. Chemical Engineering Science, 2007, 62(24): 6992-7010.
- [18] IDEM R O, BAKHSHI N N. Kinetic modeling of the production of hydrogen from the methanol-steam reforming process over Mn-promoted coprecipitated Cu-Al catalyst[J]. Chemical Engineering Science, 1996, 51(14): 3697-3708.

- [19] PEPPLEY B A, AMPHLETT J, KEARNS L, et al. Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃. Part 1: the reaction network[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1999, 179(1/2): 21-29.
- [20] PEPPLEY B A, AMPHLETT J C, KEARNS L M, et al. Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts. Part 2: a comprehensive kinetic model [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1999, 179(1/2): 31-49.
- [21] ASPREY S P, WOJCIECHOWSKI B W, PEPPLEY B A. Kinetic studies using temperature-scanning: the steam-reforming of methanol[J]. *Applied Catalysis A: General*, 1999, 179(1/2): 51-70.
- [22] AMPHLETT J, MANN R F, PEPPLEY B A. On board hydrogen purification for steam reformation/PEM fuel cell vehicle power plants[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1996, 21(8): 673-678.
- [23] 褚洪岭, 王桂芝, 龚凡, 等. 制氢工艺技术经济与新技术[J]. *化工技术经济*, 2005(9): 36-40.
- [24] 郑亚锋, 赵阳, 辛峰. 微反应器研究及展望[J]. *化工进展*, 2004, 23(5): 461-467.
- [25] 王小美, 李志扬, 朱昱, 等. 甲醇重整制氢方法的研究[J]. *化工新型材料*, 2014, 42(3): 42-44.
- [26] ZHOU W, YU W, KE Y Z, et al. Size effect and series-parallel integration design of laminated methanol steam reforming microreactor for hydrogen production[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(42): 19396-19404.
- [27] YU X H, TU S T, WANG Z D, et al. Development of a microchannel reactor concerning steam reforming of methanol[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2006, 116(2): 123-132.
- [28] ROUGE A, SPOETZL B, GEBAUER K, et al. Microchannel reactors for fast periodic operation: the catalytic dehydration of isopropanol[J]. *Chemical Engineering Science*, 2001, 56(4): 1419-1427.
- [29] POUR V, BARTON J, BENDA A. Kinetics of catalyzed reaction of methanol with water vapour [J]. *Coll Czechoslov Chem Commun*, 1975, 40: 2923-2934.
- [30] KOBAYASHI H, TAKEZAWA N, MINOCHI C. Methanol reforming reaction over copper containing mixed oxides[J]. *Chemistry Letters*, 1976, 5(12): 1347-1350.
- [31] AGARAS H, CERRELLA G, LABORDE M A. Copper catalysts for the steam reforming of methanol: analysis of the preparation variables. [J]. *Applied Catalysis*, 1988, 45(1): 53-60.
- [32] TAKAHASHI K, TAKEZAWA N, KOBAYASHI H. The mechanism of steam reforming of methanol over a copper-silica catalyst[J]. *Applied Catalysis*, 1982, 2(6): 363-366.
- [33] JIANG C J, TRIMM D L, WAINWRIGHT M S, et al. Kinetic mechanism for the reaction between methanol and water over a Cu-ZnO-Al₂O₃ catalyst [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1993, 97(2): 145-158.
- [34] IWASA N, KUDO S, TAKAHASHI H. Highly selective supported Pd catalysts for steam reforming of methanol [J]. *Catal Lett*, 1993, 19(2/3): 211-216.
- [35] 陈俊宇. 微型甲醇水蒸气重整器结构设计研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- [36] GRIBOVSKIY A G, MAKARSHIN L L, ANDREEV D V, et al. A compact highly efficient multichannel reactor with a fixed catalyst bed to produce hydrogen via methanol steam reforming [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 231: 497-501.
- [37] ZHOU W, KE Y Z, PEI P C, et al. Hydrogen production from cylindrical methanol steam reforming microreactor with porous Cu-Al fiber sintered felt[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(7): 3643-3654.
- [38] MEI D Q, LIANG L W, QIAN M, et al. A performance study of methanol steam reforming in an A-type microchannel reactor [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(31): 17690-17701.
- [39] PAN M Q, WU Q Y, JIANG L B, et al. Effect of microchannel structure on the reaction performance of methanol steam reforming [J]. *Applied Energy*, 2015, 154: 416-427.
- [40] MEI D Q, LIANG L W, QIAN M, et al. Modeling and analysis of flow distribution in an A-type microchannel reactor[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(35): 15488-15499.
- [41] XIA G D, JIANG J, WANG J, et al. Effects of different geometric structures on fluid flow and heat transfer performance in microchannel heat sinks[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2015, 80: 439-447.
- [42] WILHITE B A, BREZINER L, METTES J, et al. Radial microchannel reactors (RMRs) for efficient and compact steam reforming of methane: experimental demonstration and design simulations[J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(8): 4403-4410.
- [43] CHEN J J, LI T F. Design issues of thermally integrated methanol reforming systems for the production of hydrogen: effects of channel dimensions and catalyst properties[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(11): 12026-12040.
- [44] KUNDU A, PARK J M, AHN J E, et al. Micro-channel reactor for steam reforming of methanol[J]. *Fuel*, 2007,

- 86(9):1331-1336.
- [45] KIM T, KWON S. Design, fabrication and testing of a catalytic microreactor for hydrogen production [J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2006, 16(9):1752-1760.
- [46] RYI S K, PARK J S, CHOI S H, et al. Novel micro fuel processor for PEMFCs with heat generation by catalytic combustion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2005, 113(1):47-53.
- [47] TOURI A E, TAGHIZADEH M. Hydrogen production via glycerol reforming over Pt/SiO₂ nanocatalyst in a spiral-shaped microchannel reactor [J]. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2016, 14(5):1059-1068.
- [48] HEIDARZADEH M, TAGHIZADEH M. Methanol steam reforming in a spiral-shaped microchannel reactor over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst: a computational fluid dynamics simulation study[J]. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2017, 15(4):1-11.
- [49] HENNING T, BRANDNER J J, SCHUBERT K. Characterisation of electrically powered micro-heat exchangers [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2004, 101(1/2/3):339-345.
- [50] 钱森. 微凸台阵列型甲醇重整制氢微反应器理论研究与设计优化[D]. 杭州:浙江大学, 2014.
- [51] MEI D Q, QIAN M, YAO Z H, et al. Effects of structural parameters on the performance of a micro-reactor with micro-pin-fin arrays (MPFAR) for hydrogen production [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(23):17817-17827.
- [52] MEI D Q, LOU X Y, QIAN M, et al. Effect of tip clearance on the heat transfer and pressure drop performance in the micro-reactor with micro-pin-fin arrays at low Reynolds number[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2014, 70:709-718.
- [53] QIAN M, MEI D Q, YI Z D, et al. Fluid flow and heat transfer performance in a micro-reactor with non-uniform micro-pin-fin arrays for hydrogen production at low Reynolds number[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42:553-61.
- [54] CHU X Y, ZENG X H, ZHENG T Q, et al. Structural design and performance research of methanol steam reforming microchannel for hydrogen production based on mixing effect[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(41):20859-20874.
- [55] 董涛, 陈运生, 杨朝初, 等. 仿蜂巢分形微管道网络中的流动与换热[J]. *化工学报*, 2005(9):1618-1624.
- [56] CHEN Y P, ZHANG C B, WU R, et al. Methanol steam reforming in microreactor with constructal tree-shaped network[J]. *Journal of Power Sources*, 2011, 196(15):6366-6373.
- [57] YAO F, CHEN Y P, PETERSON G P. Hydrogen production by methanol steam reforming in a disc microreactor with tree-shaped flow architectures[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2013, 64:418-425.
- [58] TANG Y, ZHOU W, PAN M Q, et al. Porous copper fiber sintered felts: an innovative catalyst support of methanol steam reformer for hydrogen production[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(12):2950-2956.
- [59] ZHOU W, TANG Y, PAN M Q, et al. A performance study of methanol steam reforming microreactor with porous copper fiber sintered felt as catalyst support for fuel cells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(24):9745-9753.
- [60] ZHOU W, WANG Q H, LI J R, et al. Hydrogen production from methanol steam reforming using porous copper fiber sintered felt with gradient porosity[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(1):244-255.
- [61] LI H, LI C W, WU L H, et al. Near net size sintering of porous cordierite ceramics with excellent properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 826:154121.
- [62] ZHOU W, TANG Y, SONG R, et al. Characterization of electrical conductivity of porous metal fiber sintered sheet using four-point probe method[J]. *Materials & Design*, 2012, 37:161-165.
- [63] LIU Y X, ZHOU W, LI X Y, et al. Experimental investigations on cutting force and temperature in milling process of copper foam with high porosity[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2020, 108(3):759-767.
- [64] LIU Y X, ZHOU W, CHU X Y, et al. Feasibility investigation of direct laser cutting process of metal foam with high pore density[J]. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2018, 96(5/6/7/8):2803-2814.
- [65] LIU Y X, ZHOU W, LIN Y, et al. Novel copper foam with ordered hole arrays as catalyst support for methanol steam reforming microreactor[J]. *Applied Energy*, 2019, 246:24-37.
- [66] LIU Y X, ZHOU W, CHEN L, et al. Optimal design and fabrication of surface microchannels on copper foam catalyst support in a methanol steam reforming micro-reactor[J]. *Fuel*, 2019, 253:1545-1555.
- [67] 冯艳冰. 表面多孔微通道制氢反应器的设计与制造基础研究[D]. 杭州:浙江大学, 2019.

- [68] ZHOU W, TANG Y, PAN M Q, et al. Experimental investigation on uniaxial tensile properties of high-porosity metal fiber sintered sheet[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2009, 525(1/2): 133-137.
- [69] ZHOU W, TANG Y, LIU B, et al. Compressive properties of porous metal fiber sintered sheet produced by solid-state sintering process[J]. *Materials & Design*, 2012, 35: 414-418.
- [70] ZHOU W, KE Y Z, WANG Q H, et al. Development of cylindrical laminated methanol steam reforming microreactor with cascading metal foams as catalyst support[J]. *Fuel*, 2017, 191: 46-53.
- [71] LIU J, GAO Y, FAN Y B, et al. Fabrication of porous metal by selective laser melting as catalyst support for hydrogen production microreactor [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45: 10-22.
- [72] REAL D, DUMANYAN I, HOTZ N. Renewable hydrogen production by solar-powered methanol reforming [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41 (28): 11914-11924. .
- [73] GU X G, TAYLOR R A, LI Q Y, et al. Thermal analysis of a micro solar thermal collector designed for methanol reforming[J]. *Solar Energy*, 2015, 113: 189-198.
- [74] TANAKA S J, CHANG K S, MIN K B, et al. MEMS-based components of a miniature fuel cell/fuel reformer system[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2004, 101(1/2/3): 143-149.
- [75] CHEIN R Y, CHEN Y C, CHEN J Y, et al. Design and test of a miniature hydrogen production reactor integrated with heat supply, fuel vaporization, methanol-steam reforming and carbon monoxide removal unit[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37 (8): 6562-6571.
- [76] HSUEH C Y, CHU H S, YAN W M, et al. Numerical study of heat and mass transfer in a plate methanol steam micro reformer with methanol catalytic combustor [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35 (12): 6227-6238.
- [77] OUYANG X, BESSER R S. Effect of reactor heat transfer limitations on CO preferential oxidation [J]. *Journal of Power Sources*, 2005, 141(1): 39-46.
- [78] PARK D E, KIM T, KWON S, et al. Micromachined methanol steam reforming system as a hydrogen supplier for portable proton exchange membrane fuel cells[J]. *Sensors and Actuators A*, 2007, 135: 58-66.
- [79] SOHN J, CHANGBYUN Y, YEONCHO J, et al. Development of the integrated methanol fuel processor using micro-channel patterned devices and its performance for steam reforming of methanol[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32(18): 5103-5108.
- [80] ZHENG T Q, ZHOU W, LI X Y, et al. Structural design of self-thermal methanol steam reforming microreactor with porous combustion reaction support for hydrogen production [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(43): 22437-22447.
- [81] WANG Y C, WU Q, MEI D, et al. Development of highly efficient methanol steam reforming system for hydrogen production and supply for a low temperature proton exchange membrane fuel cell[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45: 25317-25327.
- [82] 俞炜. 自热式甲醇重整制氢微反应器放大与集成研究 [D]. 厦门: 厦门大学, 2019.
- [83] PAN M Q, ZENG D H, TANG Y. Feasibility investigations on multi-cutter milling process: a novel fabrication method for microreactors with multiple microchannels [J]. *Power Sources*, 2009, 199: 562-572.
- [84] LU Z N, YONEYAMA T. Micro cutting in the micro lathe turning system[J]. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 1999, 39(7): 1171-1183.
- [85] CHU X Y, ZENG X H, ZHUANG W H, et al. Vibration assisted high-speed wire electric discharge machining for machining surface microgrooves[J]. *Journal of Manufacturing Processes*, 2019, 44: 418-426.
- [86] KULSHRESHTHA A, DHAKAD S K. Preparation of metal foam by different methods: a review[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2020, 26: 1784-1790.
- [87] 刘京雷, 叶先勇, 何元章, 等. 多孔金属材料制备方法的研究进展[J]. *材料导报*, 2013, 27(13): 90-93.
- [88] GIANI L, CRISTIANI C, GROPPI G, et al. Washcoating method for Pd/ γ -Al₂O₃ deposition on metallic foams[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2006, 62 (1/2): 121-131.
- [89] PODYACHEVA O Y, KETOV A A, ISMAGILOV Z R, et al. Metal foam supported perovskite catalysts[J]. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 1997, 60 (2): 243-250.
- [90] TADD A R, GOULD B D, SCHWANK J W. Packed bed versus microreactor performance in autothermal reforming of isooctane[J]. *Catalysis Today*, 2005, 110(1/2): 68-75.
- [91] YU H, CHEN H Q, PAN M Q, et al. Effect of the metal foam materials on the performance of methanol steam micro-reformer for fuel cells[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2007, 327(1): 106-113.
- [92] CHANG B K, LU Y, TATARCHUK B J. Microfibrous entrapment of small catalyst or sorbent particulates for high contacting-efficiency removal of trace contaminants

- including CO and H₂S from practical reformates for PEM H₂-O₂ fuel cells [J]. Chemical Engineering Journal, 2006, 115(3): 195-202.
- [93] LIU Y, WANG H, LI J F, et al. Microfibrous entrapped Ni/Al₂O₃ using SS-316 fibers for H₂ production from NH₃[J]. AIChE Journal, 2007, 53(7): 1845-1849.
- [94] PENG Y. Properties of ceramic foam catalyst supports; one-dimensional and two-dimensional heat transfer correlations[J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 266(2): 235-244.
- [95] RICHARDSON J, REMUE D, HUNG J. Properties of ceramic foam catalyst supports; mass and heat transfer [J]. Applied Catalysis A: General, 2003, 250(2): 319-329.
- [96] KIM T. Micro methanol reformer combined with a catalytic combustor for a PEM fuel cell[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(16): 6790-6798.
- [97] ZHENG T Q, ZHOU W, GENG D, et al. Methanol steam reforming microreactor with novel 3D-printed porous stainless steel support as catalyst support[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(27): 14006-14016.
- [98] KE Y Z, ZHOU W, CHU X Y, et al. Porous copper fiber sintered felts with surface microchannels for methanol steam reforming microreactor for hydrogen production [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(12): 5755-5765.
- [99] BOWERS B, ZHAO J, RUFFO M, et al. Onboard fuel processor for PEM fuel cell vehicles[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(10/11): 1437-1442.

Research progress of methanol steam reforming microreactors for hydrogen production

ZHOU Wei^{*}, LI Xinying, ZHONG Yuchen, CHU Xuyang, LIAN Yunsong

(School of Aerospace Engineering, Xiamen University, Xiamen 361102, China)

Abstract: The microchannel reactor is characterized with microchannels of 1-1 000 μm in diameter and is manufactured by precision processing technology. Due to the smallness of channel sizes and the diversity of channel types, this reactor secures excellent heat and mass transfer capacities and high degree of safety. In addition, it can achieve instant uniform mixing of materials and efficient heat transfer. These advantages facilitate the broad application of the microchannel reactor to methanol-reforming reactions to produce hydrogen. In this article, the methanol steam reforming microreactor from system composition, operating principle, design and manufacturing, and applications are reviewed. Finally, the future development trend of methanol steam reforming microreactors is predicted.

Keywords: microreactor; microchannel; methanol steam reforming; hydrogen production